

# SILNĚ KORELOVANÉ SYSTÉMY A METODA RENORMALIZAČNÍ GRUPY MATICE HUSTOTY V KVANTOVÉ CHEMII

LIBOR VEIS<sup>a</sup>, JAN BRANDEJS<sup>a,b</sup>  
a JIŘÍ PITTNER<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>b</sup> Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

libor.veis@jh-inst.cas.cz; jiri.pittner@jh-inst.cas.cz

Došlo 16.7.18, přijato 5.9.18.

Klíčová slova: kvantová chemie, korelace, DMRG, multireferenční, MPS

*Rádi bychom tento text věnovali prof. Rudolfovi Zahradníkovi k jeho devadesátým narozeninám s poděkováním za jeho celoživotní práci v oboru kvantové chemie inspirující generace kvantových chemiků, včetně nás samotných.*

## Obsah

1. Úvod
2. Princip Lokality
3. Vlnová funkce metody renormalizační grupy matice hustoty
  - 3.1. Lokalita v renormalizační grupě matice hustoty
  - 3.2. Kanonický tvar DMRG vlnové funkce
4. Algoritmus renormalizační grupy matice hustoty
  - 4.1. Variační minimalizace energie
  - 4.2. Výběr aktivního prostoru a řazení orbitalů
5. Vlastnosti metody renormalizační grupy matice hustoty
  - 5.1. Variační princip
  - 5.2. Multireferenčnost
  - 5.3. Size konzistence
6. Příklady použití metody DMRG v kvantové chemii
  - 6.1. Metody pro výpočet chybějící dynamické korelace
7. Závěr

## 1. Úvod

V nerelativistické teorii elektronové struktury molekul je centrální úlohou řešení Schrödingerovy rovnice popisující stav elektronů při pevných polohách atomových jader Hamiltoniánem, který v atomových jednotkách nabývá tvaru:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{A<B}^{\text{nucl.}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_i \sum_A^{\text{nucl.}} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{\text{en}}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{\text{ee}}} \quad (1)$$

Mezielektronová Coulombická interakce popsaná členem  $V_{\text{ee}}$  mimořádně komplikuje řešení této rovnice, což vystihl Paul Dirac ve svém známém citátu<sup>0</sup>: „Fundamentální zákony potřebné pro matematický popis velké části fyziky a celé chemie jsou tedy kompletně známé a problém je jen v tom, že aplikace těchto zákonů vede na rovnice, které jsou příliš složité na to, aby mohly být vyřešeny.“ Skutečně, nebýt členu  $V_{\text{ee}}$ , nalezení základního stavu Hamiltoniánu ( $I$ ) by byla úloha téměř triviální, neboť přesná vlnová funkce by byla antisymetrizovaným produktem (determinantem) jednočásticových funkcí (spinorbitalů). Korelační energii rozumíme rozdíl mezi energií přesného řešení ( $I$ ) a přibližným řešením Hartree-Fockovou (HF) metodou, která používá právě tento typ přibližné vlnové funkce; obecněji vliv členu  $V_{\text{ee}}$  nazýváme korelačními efekty.

Protože korelační energie tvoří jen asi jedno procento energie celkové, byla v raném věku kvantové chemie vkládána velká naděje v HF metodu, která nahrazuje mezielektronovou repulzi jednočásticovým operátorem středního selfkonzistentního pole, což koresponduje s jednodeterminantální vlnovou funkcí. Bohužel se brzy ukázalo, že tato aproximace je pro chemii příliš nepřesná, neboť pro kvantifikaci chemické reaktivity jsou klíčové energetické rozdíly, velmi malé oproti celkové energii a právě příspěvek korelační energie do těchto rozdílů hraje významnou roli. Kompenzaci chyb způsobených zanedbáním korelační energie lze očekávat pouze u třídy tzv. homodesmických reakcí<sup>1</sup>, kam ale naprostá většina chemických reakcí nespadá. Naproti tomu např. vliv relativistických efektů na energii vnitřních slupek, které se přímo neúčastní chemických vazeb, se u lehčích atomů do velké míry kompenzuje a dá se tedy zanedbat, přestože v absolutní velikosti může být větší než korelační energie. Je tedy jasné, že snaha o zahrnutí korelační energie co možno nejpřesněji při realistické výpočetní náročnosti je motivací pro vývoj stále lepších výpočetních metod.

Ve výpočetní praxi se vždy problém Hamiltoniánu ( $I$ ) diskretizuje pomocí konečného počtu bázevých funkcí (pro molekuly nejčastěji báze Gaussovských atomových orbitalů) a výpočtem typu selfkonzistentního pole se převede do báze ortonormálních molekulových spinorbitalů. Elektronový Hamiltonián ( $I$ ) pak ve formalizmu druhého kvantování lze zapsat ve tvaru:

$$\hat{H} = V_{nn} + \sum_{pq=1}^k h_{pq} a_p^\dagger a_q + \sum_{pqrs=1}^k v_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (2)$$

kde  $h_{pq}$  a  $v_{pqrs}$  jsou jedno- a dvou-elektronové integrály. Pokud zanedbáme efekty kvantové elektrodynamiky, např. tvorbu virtuálních elektron-pozitronových párů, pak tato forma Hamiltoniánu je v jistém směru dokonce obecnější než (1), neboť zahrnuje i relativistickou kvantovou chemii (s patřičně zobecněnými  $h_{pq}$  a  $v_{pqrs}$ ).

Proč je nalezení základního stavu (a ev. excitovaných stavů) Hamiltoniánu (2) tak obtížné, že ani půlstoletí úsilí fyziků a kvantových chemiků nepřineslo definitivní řešení a grantové agentury na celém světě dále věnují peníze daňových poplatníků na vývoj nových výpočetních metod? Rigorózní odpověď na tuto otázku přinesla až poměrně nedávno trojice matematiků Julia Kempe, Alexei Kitaev a Oded Regev v práci<sup>2</sup>, kde ukázali, že problém základního stavu Hamiltoniánu (2) patří do kategorie tzv. NP-úplných problémů. To znamená, že vhodnou volbou koeficientů  $h_{pq}$  a  $v_{pqrs}$  je v principu možné do základního stavu Hamiltoniánu (2) zakódovat řešení jiného matematického NP-úplného problému<sup>3</sup>, např. známého problému obchodního cestujícího z teorie grafů. V tomto článku nemůžeme zabíhat do teorie výpočetní složitosti, takže jen zmíníme, že pro NP-úplné problémy nejsou známy obecné a výpočetně efektivní (tzn. škálující se polynomiálně s velikostí systému, na rozdíl od řešení „hrubou silou“, škálujícího exponenciálně) algoritmy na jejich řešení (a velká část matematiků se domnívá, že ani neexistují, což se však zatím nepodařilo dokázat). Aby kvantová chemie dokázala vyvinout efektivní metody na řešení problému (2), musí to tedy být na úkor obecnosti, tj. musí se vytvářet vhodné aproximace, které jsou použitelné pro fyzikálně relevantní Hamiltoniány tohoto typu (a nebudou tedy obecně fungovat pro libovolně zvolené hodnoty  $h_{pq}$  a  $v_{pqrs}$ ). V této oblasti bylo dosaženo v posledních desetiletích výrazného pokroku, o čemž svědčí i udělení Nobelovy ceny za chemii Walteru Kohnovi a Johnu Poplovi v roce 1998 za vývoj metody funkcionální hustoty<sup>4</sup> resp. dalších výpočetních metod kvantové chemie a Nobelova cena za fyziku, udělená roku 1982 Kennethu Wilsonovi za metodu numerické renormalizační grupy. V roce 1992 pak Steve White na základě Wilsonovy metody vytvořil metodu renormalizační grupy matice hustoty (DMRG)<sup>5,6</sup> již se v tomto článku budeme zabývat.

Přestože výpočet přesného základního stavu (2) je tak obtížný, formálně tento stav můžeme snadno vyjádřit ve formě normalizované lineární kombinace Slaterových determinantů, které lze vytvořit pro  $N$  elektronů v  $k \geq N/2$  orbitalech, resp. s omezením na  $N_a$  elektronů s projekcí spinu  $1/2$  a  $N_b$  elektronů s projekcí  $-1/2$  v  $k$  orbitalech, neboť  $\hat{H}_{el}$  komutuje s  $\hat{S}_z$ . Rozvoj můžeme vytvořit tak, že vyjdeme z referenčního HF determinantu  $|\Phi_0\rangle$  a vytvoříme všechny mono-, bi-, tri-, a vyšší excitace:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ia} C_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \quad (3)$$

Aproximace tohoto rozvoje dle excitační úrovně je základem klasických kvantově chemických metod a dobře funguje, pokud má HF determinant dominantní váhu. Rozvoj (3) ale můžeme uvažovat i bez volby referenčního determinantu jako lineární kombinaci všech možných Slaterových determinantů pro daný počet elektronů a orbitalů, z čehož ihned plyne počet jeho členů (tj. dimenze příslušného Hilbertova prostoru):

$$\dim \mathcal{H}(N_\alpha, N_\beta, k) = \binom{k}{N_\alpha} \binom{k}{N_\beta} \quad (4)$$

Rozvoj (3) také dovoluje zavést termíny statická (silná) a dynamická (slabá) korelace. Pokud koeficient u HF determinantu  $C_0$  je mnohem vyšší než ostatní koeficienty, mluvíme o dynamické korelaci. V opačném případě, pokud nelze najít jediný dominantní koeficient, tzn. že existuje skupina podobně velkých nejvyšších koeficientů (v absolutní hodnotě), jde o silně (staticky) korelovaný systém, alternativně nazývaný také multireferenční. K této situaci dochází typicky tehdy, když několik molekulových orbitalů na rozhraní mezi obsazenými a neobsazenými v HF determinantu má podobnou energii, což nastává např. při disociaci vazeb, u diradikálů, u sloučenin přechodných kovů aj. Statická korelace je tedy přítomna jen někdy, ale dynamická korelace je přítomna vždy, neboť rozvoj (3) obsahuje obrovské množství členů s malým koeficientem, které ale v souhrnu nejsou vůbec zanedbatelné. Větší počet dominantních determinantů může mít vlnová funkce i z důvodu spinové adaptace pro stav s  $|M_S| < S$ ; toto není skutečný případ silně korelovaného systému, ale z praktického hlediska též vyžaduje multireferenční přístup, a proto jej nebudeme uvažovat zvlášť. Zmíněnou skupinu orbitalů důležitých pro statickou korelaci budeme dále nazývat aktivním prostorem. Poznamenáme též, že rozdělení mezi statickou a dynamickou korelací není ostré, aktivní prostor MO lze v principu stále rozšiřovat, až do limitu všech MO a postupně tedy přejde od zahrnutí pouze statické korelace k přesnému popisu celkové korelace.

Kvantově chemické metody vhodné pro pouze dynamicky korelované systémy jsou již velmi dobře probádány a jsou rutinně aplikovány na mnoho nejrůznějších systémů – jde zejména o metody funkcionální hustoty (DFT), konfigurační interakci (angl. configuration interaction, CI) s omezením excitačního ranku, poruchové metody Møllero-Plessetova typu a metody spřažených klastrů (angl. coupled clusters, CC), např. CCSD(T)<sup>7</sup>. Jejich další vývoj směřuje zejména ke zpřesňování DFT funkcionálů a ke snižování výpočetního škálování směrem k lineární závislosti na velikosti systému s využitím lokality (např. DLPNO-CC metoda<sup>8</sup>). Naprosto odlišná situace platí pro systémy se silně korelovanými elektrony. Například DFT s exaktním Hohenberg-Kohnovým funkcionálem musí dát přesnou energii i pro silně korelované systémy, ale v současnosti dostupné aproximativní funkcionály nefungují v tomto případě spolehlivě.

Z teoretického hlediska je hlavním problémem silné korelace velký počet determinantů, které významně přispívají do vlnové funkce. Navíc s přibývajícím počtem silně korelovaných orbitalů jejich počet roste exponenciálně. Mohlo by se tedy zdát, že problém silné korelace není klasicky řešitelný. Tradičně se v kvantové chemii pro popis těchto systémů používá metoda CASSCF a CASPT2 (cit.<sup>9</sup>), multireferenční CI (cit.<sup>10</sup>), mnoho úsilí bylo věnováno i multireferenčnímu zobecnění CC metod<sup>11,12</sup>. Žádná z těchto metod však neřeší problém exponenciální složitosti a jsou tedy použitelné jen pro malé aktivní prostory. V poslední době se objevila řada prací stochasticky vzorkujících rozvoj (3) metodou Quantum Monte Carlo dosahujících vynikající přesnosti<sup>13</sup>. Metoda DMRG (cit.<sup>5,6</sup>) je další způsob výpočetně efektivního nalezení téměř přesného rozvoje (3), původně vyvinutý pro modely fyziky pevné fáze (např. Hubbardův model), a později převzatý a dále rozvinutý pro kvantově chemický Hamiltonián (2). Předem podotkneme, že jak FCIQMC tak i DMRG metody nejsou schopné zahrnout všechny molekulové orbitály a popsat tak dynamickou korelaci, mohou však oproti tradičnímu CASSCF být použity na mnohem větší aktivní prostory.

Na závěr první kapitoly bychom rádi poznamenali, že tento text je pouze lehkým úvodem do teorie renormalizační grupy matice hustoty v kvantové chemii inspirovaným vynikajícím přehledným článkem Chana a Sharmy<sup>14</sup>. Prakticky výhradně se věnujeme modernímu pojetí metody DMRG, které je založené na specifickém tvaru vlnové funkce a jejich vlastnostech. Zvědavě čtenáře bychom rádi odkázali na detailní přehledné články, kterých je k dispozici nespočet, např.<sup>15–17</sup>.

## 2. Princip lokality

Problém principiálně exponenciální složitosti silné korelace nastíněný v předešlé kapitole je z velké části umělý. Přestože kvantová mechanika v principu připouští existenci různých exotických stavů, jako například stavy slavné Schrödingerovy kočky, většina Hilbertova prostoru není podle naší zkušenosti okupována v přírodě se vyskytujícími základními a nízko ležícími excitovanými stavy. Tyto stavy zaujímají pouze velmi malou část tohoto prostoru, často nazývanou „přirozený koutek Hilbertova prostoru“<sup>18</sup>.

Opomineme-li takové problémy, jako jsou např. fázové přechody kritických mnoha-částicových kvantových systémů a zaměříme se výhradně na chemii, jeden z nejdůležitějších v chemii platných empirických zákonů je princip lokality. Bez ohledu na složitost studované molekuly, její odezva na externí poruchu vždy zůstává lokální. Jinými slovy, reakce na jedné části molekuly nebo materiálu nepůsobí okamžité změny v části, která je makroskopicky vzdálená.

Přestože vlnová funkce silně korelovaného stavu může být rozvojem exponenciálního množství determinantů, jejich koeficienty by měly být strukturované tak, aby odrážely princip lokality. Ve skutečnosti by taková vlnová funkce měla být parametrizovatelná počtem parametrů

proporcionálním velikosti studovaného systému. Otázkou tedy je, jak zjednodušit (zhustit) vlnovou funkci silně korelovaných stavů zavedením lokality. V následující kapitole ukážeme, že metoda DMRG (cit.<sup>5,6</sup>) tuto možnost poskytuje.

## 3. Vlnová funkce metody renormalizační grupy matice hustoty

Metoda DMRG pochází z fyziky pevné fáze, kde byla původně vyvinuta pro účely studia jednodimenzionálních kvantových systémů s krátkodosahovou interakcí<sup>5,6</sup>. Její úspěchy ve fyzice pevné fáze<sup>15</sup> byly motivací pro aplikaci v kvantové chemii<sup>19</sup>. Kvantově chemická verze metody DMRG byla v průběhu předešlých téměř dvaceti let úspěšně použita pro výpočty elektronové struktury celé řady molekul<sup>14,17,20–24</sup> (více o aplikacích v kap. 6) a má díky svým vlastnostem nezastupitelné místo mezi výpočetními metodami pro molekuly se silně korelovanými elektrony.

Pro demonstraci speciálního tvaru DMRG vlnové funkce, uvažujme nyní přesný (FCI) rozvoj vlnové funkce (3) rozepsaný trochu jiným způsobem:

$$|\psi\rangle = \sum_{\{n\}} C^{n_1 n_2 \dots n_k} |n_1 n_2 \dots n_k\rangle \quad (5)$$

Jednotlivé determinanty  $|n_1 n_2 \dots n_k\rangle$  nejsou charakterizovány danou excitací vůči referenčnímu HF determinantu jako v rozvoji (3), nýbrž obsazeností všech orbitalů:

$$n_i \in \{ | \rangle, | \uparrow \rangle, | \downarrow \rangle, | \uparrow \downarrow \rangle \} \quad (6)$$

přičemž obsazovací čísla jednotlivých orbitalů se mohou libovolně kombinovat. Rozvojové koeficienty CI z rovnice (3) jsou přeorganizovány do formy tenzoru  $C^{n_1 n_2 \dots n_k}$ . Takto reprezentované determinanty mohou obsahovat libovolný počet elektronů dovolený Pauliho vylučovacím principem, od vakua až po všechny orbitály zcela zaplněné. Jedná se o reprezentaci v tzv. Fockově prostoru. Vlnová funkce  $|\Psi\rangle$  musí splňovat správný počet a a b elektronů, což znamená, že elementy  $C^{n_1 n_2 \dots n_k}$  odpovídající jinému počtu elektronů, než  $N_a$ ,  $N_b$  budou nulové. Správná antisymetrie  $|\Psi\rangle$  je zajištěna antikomutačními relacemi kreačních a anihilačních operátorů, resp. jejich maticové reprezentace.

Pro úplnost ještě uveďme maticové reprezentace kreačních operátorů v bázi jednoho orbitalu (6), které jsou potřebné při konstrukci Hamiltoniánu v kap. 4:

$$a_i^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad a_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Maticové anihilačních operátorů lze získat Hermitovským sdružením matic kreačních operátorů. Zvědavý čtenář si snadno sám ověří správnou transformaci bázeových

funkcí (6) a také platnost antikomutačních relací.

Je zřejmé, že problém přesného rozvoje (5) spočívá ve faktu, že dimenze tenzoru rozvojových koeficientů  $C$  roste s velikostí systému jako  $4^k$ , což je dokonce víc než velikost Hilbertova prostoru v rovnici (4). Navíc v případě silně korelovaných stavů je velký počet těchto koeficientů nenulový a nelze tak automaticky využít řídkosti  $C$  jako v případě metod CI, či CC. Ukazuje se však, že pro mnoho typů silně korelovaných systémů, včetně těch relevantních pro kvantovou chemii, se tento tenzor dá velmi přesně aproximovat s využitím lokality.

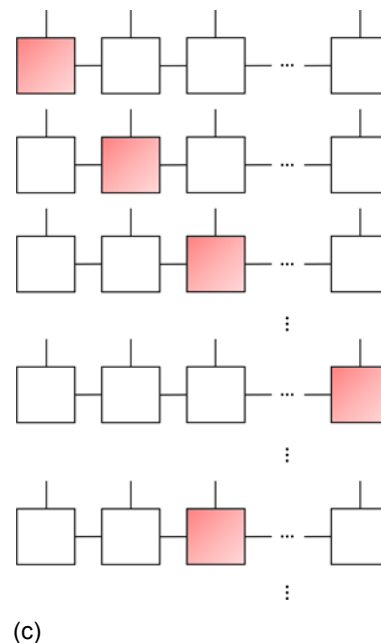
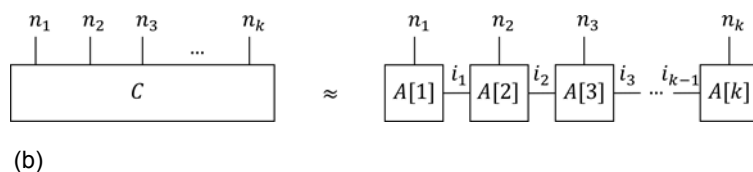
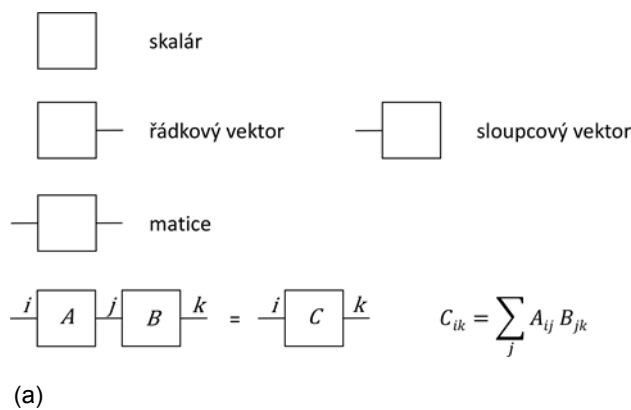
Nejjednodušší možností jak zavést do rovnice (5) lokalitu, by bylo aproximovat vysokodimenzionální tenzor rozvojových koeficientů  $C$  (tenzor  $k$ -tého řádu) jako tenzorový součin vektorů obsazenosti (dimenze 4), tedy pro danou obsazenost  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  jako součin jejich prvků (skalárů):

$$C^{n_1 n_2 \dots n_k} \approx A[1]^{n_1} A[2]^{n_2} \dots A[k]^{n_k} \quad (8)$$

Číslo v hranatých závorkách značí, že prvky vektorů  $A^n$  jsou specifické pro daný orbital. Tento rozvoj snižuje počet variačních parametrů z původních  $4^k$  na  $4k$ , nicméně není v obecných případech pro svou malou flexibilitu dostatečně přesný.

Pro zvýšení počtu variačních parametrů a flexibility rozvoje v rovnici (8) můžeme nahradit prvky vektorů (skaláry) maticemi:

$$A[j]^{n_j} \rightarrow A[j]_{ii}^{n_j} \quad (9)$$



Obr. 1. **Grafické tenzorové značení.** (a) Tenzor  $k$ -tého řádu je reprezentován čtvercem s  $k$  vnějšími čarami, které odpovídají jednotlivým indexům (skalár s žádnou, vektor s jednou, matice se dvěma, atd.). Pokud čára indexu spojuje dva tenzory, probíhá přes tento index suma-ce (tzv. kontrakce), jak je ukázáno na příkladu maticového násobení. (b) Aproximace tenzoru rozvojového koeficientu přesné vlnové funkce ( $k$ -tého řádu) pomocí MPS. (c) Iterativní procedura optimalizace MPS pomocí metody DMRG, tzv. “zametání”. V dané iteraci se optimalizuje pouze jedna MPS matice

Zavedeme tedy nové pomocné indexy  $i$  a  $i'$ . Aby tyto indexy nefigurovaly ve výsledném tenzoru rozvojových koeficientů  $C$ , musí přes ně probíhat sumace, jsou tzv. kontrahovány. Výsledkem je, že se rozvojové koeficienty  $C$  aproximují jako:

$$C^{n_1 n_2 \dots n_k} \approx \sum_{i_1 i_2 \dots i_{k-1}} A[1]_{i_1}^{n_1} A[2]_{i_1 i_2}^{n_2} A[3]_{i_2 i_3}^{n_3} \dots A[k]_{i_{k-1}}^{n_k} \quad (10)$$

Velmi užitečným nástrojem při práci s tenzory je jejich grafické značení stručně představené na obr. 1a. Standardně se nově zavedené pomocné indexy, často označované jako tzv. virtuální indexy, značí vodorovnými čarami, naopak indexy odpovídající obsazenosti, tzv. fyzikálními indexy, svislými čarami.

Rovnice (10) je pak v tomto značení vyjádřena na obr. 1b. Z důvodu přehlednosti nebudeme v dalším textu zdůrazňovat příslušnost matic  $A_{ii}^n$  jednotlivým orbitalům pomocí čísla v hranatých závorkách. Pro kompaktnější vyjádření lze také využít maticového zápisu:

$$C^{n_1 n_2 \dots n_k} \approx \mathbf{A}^{n_1} \mathbf{A}^{n_2} \mathbf{A}^{n_3} \dots \mathbf{A}^{n_k} \quad (11)$$

Výsledné rozvojové koeficienty jsou ve skutečnosti aproximovány jako součin matic  $\mathbf{A}^n$ , odtud také pramení název tohoto rozvoje, tzv. matrix product states (MPS)<sup>16</sup>. Dvě poznámky stojí za zmínku. Tou první je, že se v případě prvního a posledního orbitalu nejedná o matice,

nýbrž o vektory. V případě prvního orbitalu o řádkový a v případě posledního o sloupcový. Jedině tak může být výsledkem součinu skalár výsledného koeficientu. Druhou poznámkou pak je, že se obecně nemusí jednat o aproximaci. Libovolnou vlnovou funkci (5) lze ve skutečnosti přesně vyjádřit v MPS tvaru<sup>25</sup>. V takovém případě však potřebný rozměr MPS matic obecně škáluje s původní dimenzí tenzoru rozvojových koeficientů  $C$ . Aby se jednalo o efektivní faktorizaci, je potřeba jejich rozměr shora omezit. Pokud předpokládáme, že rozměr všech MPS matic je stejný, roven  $M$ , počet variačních parametrů odpovídá  $\mathcal{O}(4M^2k)$ . Zkombinováním rovnic (11) a (5) získáme finální předpis pro DMRG vlnovou funkci:

$$|\Psi_{\text{DMRG}}\rangle = \sum_{\{n\}} \mathbf{A}^{n_1} \mathbf{A}^{n_2} \mathbf{A}^{n_3} \dots \mathbf{A}^{n_k} |n_1 n_2 \dots n_k\rangle \quad (12)$$

Přestože to nebylo zřejmé z původní formulace metody DMRG<sup>5,6</sup>, rozvoj v rovnici (12) odpovídá ve skutečnosti DMRG vlnové funkci<sup>26</sup>. V průběhu DMRG algoritmu se variačně optimalizují prvky MPS matic  $A_{i\mu}^{n_i}$ . Jedná se o iterativní proceduru (s jistou analogií k HF metodě selfkonzistentního pole<sup>27</sup>), v dané iteraci se optimalizují prvky pouze jedné MPS matice (ostatní zůstávají fixní), jak je naznačeno na obrázku 1c. Se zvětšováním dimenze  $M$  můžeme libovolně zvyšovat přesnost metody DMRG, až eventuálně získáme přesnou energii. Jedná se totiž o variační metodu, takže větší počet variačních parametrů musí zákonitě odpovídat přesnější energii.

### 3.1. Lokalita v renormalizační grupě matice hustoty

Jak již bylo zmíněno, princip lokality hraje naprosto klíčovou roli pro efektivní popis silně korelovaných systémů. DMRG vlnová funkce v sobě ve skutečnosti zahrnuje lokalitu pro případ jednodimenzionálních systémů. To je také důvod velké přesnosti metody DMRG při popisu jednodimenzionálních problémů ve fyzice pevné fáze<sup>5</sup>.

Abychom si osvětlili, jak konkrétně je lokalita v DMRG vlnové funkci zahrnuta, uvažujme pro jednoduchost např. jednodimenzionální řetízek vodíkových atomů v minimální bázi (jeden  $s$  orbital na jeden atom vodíku). Při pohledu na rovnici (10) vidíme, že index  $i_1$  je spjatý s obsazenostmi  $n_1$  a  $n_2$  a prvními dvěma MPS maticemi (lépe řečeno vektorem a maticí),  $A[1]_{i_1}^{n_1}$  a  $A[2]_{i_1 i_2}^{n_2}$ . Pokud by rovnice (10) neobsahovala sumaci (kontrakci) přes index  $i_1$ , pak by se vlnová funkce dala napsat jako součin částí odpovídající prvnímu orbitalu ( $n_1$ ) a částí odpovídající zbylým orbitalům. Taková situace by odpovídala neexistenci interakce mezi prvním atomem vodíku a zbylými atomy. Index  $i_1$  a jeho kontrakce zákonitě umožňují korelaci mezi obsazenostmi  $n_1$  a  $n_2$ . Obdobně index  $i_2$  zprostředkovává korelaci mezi obsazenostmi  $n_2$  a  $n_3$  a stejně pro ostatní pomocné indexy. Přestože není žádné přímé spojení mezi nesousedními orbitaly přes pomocné indexy (jako např.  $n_1$  a  $n_3$ ), neznamená to, že by obsazenosti  $n_1$  a  $n_3$  nebyly korelované. Korelace mezi nimi je

zprostředkována skrz korelaci  $n_1 \leftrightarrow n_2$  a  $n_2 \leftrightarrow n_3$ .

Pokud pracujeme s lokálními orbitaly a topologie molekuly je lineární, nebo alespoň blízká lineární (kvazi-lineární), pak zmíněná sekvenční struktura korelací přesně odpovídá realitě. Ve skutečnosti je MPS vlnová funkce optimálním popisem jednodimenzionálních problémů s krátkodosahovou interakcí, což se dá rigorózně dokázat a je ve vztahu k tzv. „area law“ z kvantové teorie informace<sup>28</sup>. Formálně tedy můžeme vidět metodu DMRG jako řešení problému silné korelace v jedné dimenzi.

Otázkou zůstává, jak je tomu u nelineárních molekul. Obecně lze říci, že v případě vícedimenzionálních problémů (obecných molekul) metoda DMRG nezahrnuje lokalitu optimálním způsobem a složitost problému silné korelace zůstává exponenciální. Metoda DMRG je v principu schopná odstranit toto škálování jen pro jednu dimenzi. Efektivní popis obecných molekul vyžaduje více flexibilní vlnovou funkci. Velkým příslibem v tomto směru je nedávný vývoj v oblasti tenzorových sítí<sup>29</sup>, konkrétně stromových tenzorových sítí<sup>30–32</sup>.

Nicméně i v případě obecných silně korelovaných molekul je metoda DMRG velmi úspěšná a při správném řazení orbitalů v jednodimenzionálním uspořádání (více v kap. 4) je schopná pracovat s aktivními prostory výrazně většími nežli umožňuje např. metoda CASSCF.

### 3.2. Kanonický tvar DMRG vlnové funkce

Pozornému čtenáři jistě neunikne, že tvar DMRG vlnové funkce v rovnici (12) není jednoznačný. Ve skutečnosti můžeme mezi jakékoliv dvě MPS matice vložit identitu  $\mathbf{X}\mathbf{X}^{-1}$ , kde  $\mathbf{X}$  je libovolná invertovatelná matice, a vlnová funkce se takto nezmění, je vůči této operaci invariantní. To je v jisté analogii k HF metodě, která je invariantní vůči rotaci obsazených orbitalů<sup>27</sup>.

V principu by se daly prvky všech MPS matic optimalizovat přímo, např. pomocí Newtonovy-Raphsonovy techniky, avšak zmíněná nejednoznačnost by vedla k numerickým problémům. Jak již bylo zmíněno, v praxi se využívá iterativní algoritmus<sup>5,6</sup>, který je velmi robustní a jeho výsledkem je vlnová funkce ve speciálním, tzv. kanonickém tvaru:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\{n\}} \mathbf{L}^{n_1} \dots \mathbf{L}^{n_{p-1}} \mathbf{C}^{n_p} \mathbf{R}^{n_{p+1}} \dots \mathbf{R}^{n_k} |n_1 n_2 \dots n_k\rangle \quad (13)$$

kde matice  $\mathbf{L}^n$  a  $\mathbf{R}^n$  splňují následující podmínky ortonormality:

$$\sum_n \mathbf{L}^{n\dagger} \mathbf{L}^n = \mathbf{1} \quad (14)$$

$$\sum_n \mathbf{R}^n \mathbf{R}^{n\dagger} = \mathbf{1} \quad (15)$$

V dané iteraci se získají prvky matic  $C^n$ , které minimalizují energii (zbylé MPS matice mají tvar získaný v předešlých iteracích) a přechod do další iterace je realizován rozkladem na singulární hodnoty (angl. singular value decomposition, SVD)<sup>8</sup>.

SVD představuje velmi užitečný nástroj lineární algebry, pomocí něhož lze reprezentovat libovolnou matici  $\mathbf{M}$  jako:

$$\mathbf{M} = \mathbf{U}\mathbf{D}\mathbf{V}^\dagger \quad (16)$$

kde matice  $\mathbf{U}$  je charakteristická tím, že má ortonormální sloupce (je tvořena tzv. levými singulárními vektory), zatímco matice  $\mathbf{V}^\dagger$  obsahuje ortonormální řádky (tvořena pravými singulárními vektory) a  $\mathbf{D}$  je diagonální matice s nezápornými hodnotami (tzv. singulární hodnoty). Při přechodu do další iterace směrem doprava (viz obr. 1c) se uplatní matice  $\mathbf{U}$ , naopak při přechodu doleva matice  $\mathbf{V}^\dagger$  a z jejich zmíněných vlastností vyplývají podmínky ortonormality (14) a (15). Ještě poznamenejme, že abychom mohli využít rozkladu na singulární hodnoty, musíme nejprve přeorganizovat tenzor  $C_{lr}^n$  do tvaru matice sloučením jednoho pomocného indexu s fyzikálním, např.  $C_{lr}^n \rightarrow C_{(nl),r}$ , kde  $(nl)$  označuje nově vzniklý složený index.

Původní formulace metody DMRG (cit.<sup>5,6</sup>) není založená na MPS tvaru vlnové funkce, ale využívá aparátu renormalizační grupy. Ta podle našeho názoru není z pedagogického hlediska pro uvedení do problematiky velmi vhodná, a proto se jí nebudeme detailně věnovat, raději odkážeme čtenáře na velmi obsažné přehledné články<sup>15,17</sup>. Při formulaci renormalizační grupy odpovídá nastíněná procedura rozvoji vlnové funkce do báze tzv. levého bloku,  $\{|l\rangle$ , příslušného orbitalu,  $\{|n_p\rangle$ , a tzv. pravého bloku,  $\{|r\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_{lnr} C_{lr}^n |ln_p r\rangle \quad (17)$$

Báze  $\{|l\rangle$  je renormalizovaná mnoha-elektronová báze odpovídající prostoru orbitalů  $[1\dots(p-1)]$ , obdobně báze  $\{|r\rangle$  patří prostoru orbitalů  $[(p+1)\dots k]$ . Pokud formálně vyjádříme renormalizované báze levého a pravého bloku pomocí matic  $\mathbf{L}^n$  a  $\mathbf{R}^n$

$$|l_i\rangle = \sum_{\{n\}} [\mathbf{L}^{n_1} \mathbf{L}^{n_2} \dots \mathbf{L}^{n_{p-1}}]_i |n_1 n_2 \dots n_{p-1}\rangle \quad (18)$$

$$|r_i\rangle = \sum_{\{n\}} [\mathbf{R}^{n_{p+1}} \mathbf{R}^{n_{p+2}} \dots \mathbf{R}^{n_k}]_i |n_{p+1} n_{p+2} \dots n_k\rangle \quad (19)$$

Vidíme, že determinantový rozvoj v rovnici je (13) ekvivalentní rozvoji v menší ortonormální renormalizované bázi (17).

Protože platí, že singulární vektory matice  $\mathbf{M}$  odpovídají vlastním vektorům matic  $\mathbf{M}\mathbf{M}^\dagger$  a  $\mathbf{M}^\dagger\mathbf{M}$ , je tvorba redukovaných matic hustoty levého, či pravého bloku zvětšených o  $p$ -tý orbital

$$\rho_{ln,ln'}^{[1\dots p]} = \sum_r C_{lr}^n C_{l'r'}^{n'} \quad \rho_{nr,n'r'}^{[p\dots k]} = \sum_l C_{lr}^n C_{l'r'}^{n'} \quad (20)$$

a jejich následná diagonalizace ekvivalentní k SVD. Odtud mimo jiné také pochází termín matice hustoty v názvu DMRG metody.

Na závěr této kapitoly bychom rádi poznamenali, že kanonický tvar DMRG vlnové funkce v rovnici (13) odpovídá tzv. jednoorbitalovému DMRG algoritmu. Z důvodu výrazně lepší konvergence se prakticky výhradně využívá tzv. dvouorbitalový algoritmus, ve kterém tenzor  $C$ , jehož prvky se v dané iteraci optimalizují, zahrnuje na místo jednoho dva fyzikální indexy, tedy dva sousední orbitaly, např.  $C_{lr}^{n_p n_{p+1}}$ .

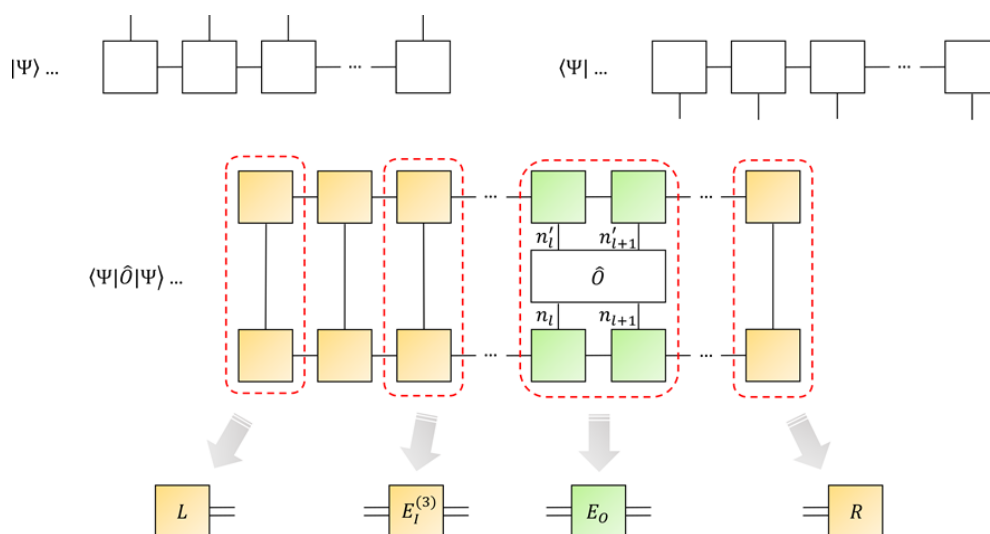
#### 4. Algoritmus renormalizační grupy matice hustoty

Mezi důležité vlastnosti DMRG vlnových funkcí patří nejen velmi kompaktní forma, ale také možnost efektivního výpočtu středních hodnot, např. energie. Jen díky tomu lze metodu DMRG využít pro variační výpočet energie. Skutečnost, že DMRG vlnovou funkci lze popsat pomocí malého množství parametrů totiž samo o sobě nezaručuje efektivní výpočet středních hodnot.

Efektivní výpočet středních hodnot si pro jednoduchost ukážeme na příkladu operátoru  $\hat{O}^{l,l+1}$  působícího na dva sousední orbitaly,  $l$  a  $l+1$ . Na ostatní orbitaly přitom působí pouze jako identita. Takový lokální operátor lze rozepsat do báze odpovídající obsazenosti orbitalů  $l$  a  $l+1$ :

$$\hat{O}^{l,l+1} = \sum_{\{n\},\{n'\}} O_{n'_i n_{i+1}; n_i n_{i+1}} |n'_i n'_{i+1}\rangle \langle n_i n_{i+1}| \quad (21)$$

kde  $O_{n'_i n_{i+1}; n_i n_{i+1}}$  jsou maticové elementy operátoru  $\hat{O}^{l,l+1}$ . Nežli rozepsat střední hodnotu operátoru  $\hat{O}^{l,l+1}$  algebraicky, raději na obr. 2 představíme velmi intuitivní grafický zápis. Obdobně pomocným (horizontálním) indexům, kde přechod od řádkového ke sloupcovému vektoru znamenal přehození čáry indexu z pravé na levou stranu (viz obr. 1a), je přechod od normálního tvaru vlnové funkce (tzv. ket) k její Hermitovskému sdružené podobě (tzv. bra) charakterizován přehozením svislých čar fyzikálních indexů od shora dolů. Na obr. 2 je vidět, že operátor  $\hat{O}^{l,l+1}$  působí neidenticky pouze na orbitaly  $l$  a  $l+1$  a má 4 fyzikální indexy  $(n_l, n_{l+1}, n'_l, n'_{l+1})$ , což je v souladu s rovnicí (21).



Obr. 2. Grafický zápis střední hodnoty lokálního operátoru  $\hat{O}^{l,l+1}$  působícího na orbitály  $l$  a  $l+1$ . Žlutě jsou označeny orbitály, na které působí jako identita, zeleně pak orbitály  $l$  a  $l+1$ , na které působí netriviálně. Na obrázku jsou dále zobrazeny definice částečně zkontrahovaných tenzorů  $L$ ,  $E_l^{(3)}$ ,  $E_0$  a  $R$ . Dvojitá čára označuje sružený index vzniklý z horního a spodního pomocného indexu, tzn. dimenze  $M^2$ .

Základem efektivního výpočtu střední hodnoty operátoru  $\hat{O}^{l,l+1}$  je správné pořadí sumací (kontraktí) tenzorové sítě z obr. 2. Například naivní postup, při kterém bychom nejprve provedli sumaci přes pomocné indexy, by vedl zpět na  $4^k$  složitost. Efektivního výpočtu můžeme dosáhnout, pokud provádíme kontraktce postupně zleva doprava. Na obr. 2 jsou znázorněny také částečně zkontrahované tenzory  $L$ ,  $E_l^{(3)}$ ,  $E_0$  a  $R$ . S jejich pomocí lze střední hodnotu operátoru  $\hat{O}$  vyjádřit následovně:

$$\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle = LE_l^{(2)}E_l^{(3)}\dots E_l^{(l-1)}E_0E_l^{(l+2)}\dots E_l^{(n-1)}R \quad (22)$$

Jedná se o postupná násobení vektoru dimenze  $M^2$  maticemi  $M^2 \times M^2$ . Protože je celkový počet orbitalů  $k$ , výpočetní náročnost střední hodnoty operátoru  $\hat{O}$  může být shora omezena polynomiální funkcí  $\mathcal{O}(kM^4)$ . Tuto výpočetní náročnost lze při využití kanonického tvaru vlnové funkce (viz část 3.2) a rozdělení kontraktí pomocných indexů normální a Hermitovskými sruženými vlnové funkce dále snížit na  $\mathcal{O}(kM^3)$ .

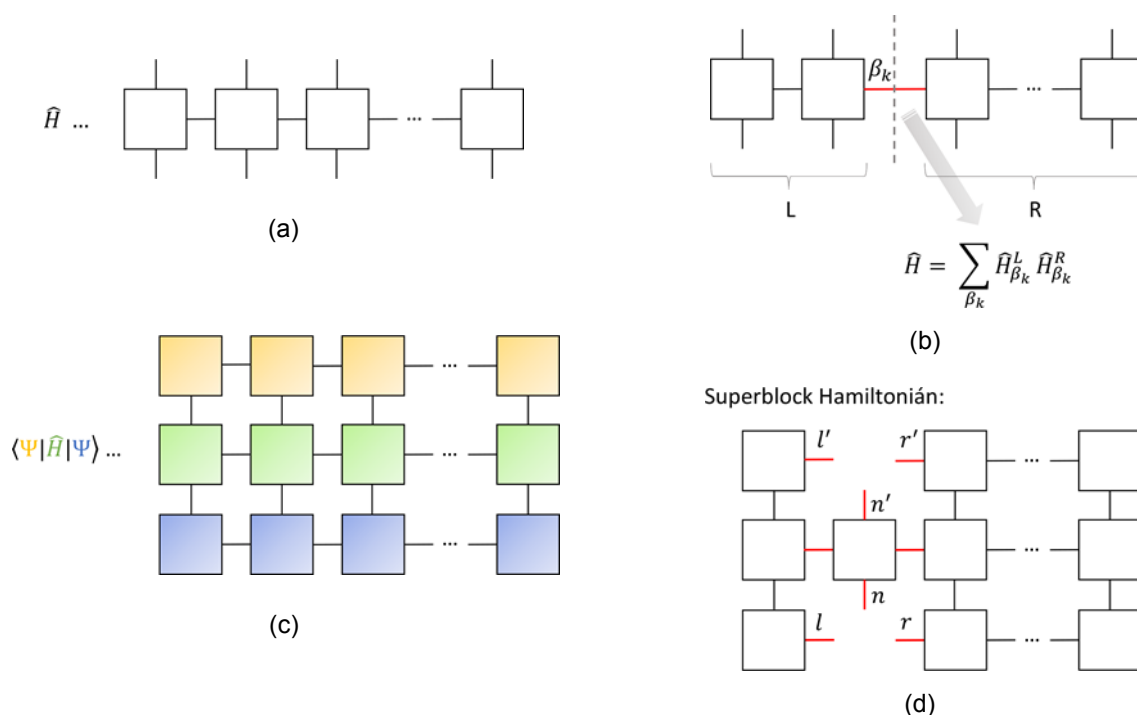
Kvantově chemický Hamiltonián (2) je součtem  $\mathcal{O}(k^4)$  členů odpovídajících součinu molekulových integrálů s kreačními a anihilačními operátory, které působí maximálně na 4 orbitály (bez ohledu na jejich celkový počet). Fakt, že se obecně nejedná o sousední orbitály, nepřináší žádné principiální komplikace. Kontraktce se provede v zásadě stejným způsobem, jen s tím, že předřítaných tenzorů  $E_0$  bude více (na místech, kde působí kreační a anihilační operátory). Pro zajištění správných antikomutačních relací kreačních a anihilačních operátorů se využívá tzv. Jordanovy-Wignerovy transformace<sup>33</sup>. Mohlo by se zdát, že celková výpočetní náročnost kvantově chemické

verze metody DMRG je rovna  $\mathcal{O}(k^5M^3)$  ( $k^4$ -krát  $kM^3$ ). Nicméně při využití efektivních předřítaných operátorů, jejichž popis je nad rámec tohoto úvodního článku, lze výpočetní náročnost snížit<sup>19</sup> na  $\mathcal{O}(k^3M^3) + \mathcal{O}(k^4M^2)$ .

#### 4.1. Variační minimalizace energie

Obdobně, jako se dá vlnová funkce libovolného stavu faktorizovat do MPS podoby<sup>25</sup>, dá se Hamiltonián (2) faktorizovat do tzv. tvaru součinu matic (angl. matrix product operator, MPO)<sup>26</sup>. Bohužel v tomto článku nemůžeme zabíhat do větších detailů. Jen zmíníme, že tak, jako má MPS vlnová funkce (vektor v Hilbertově prostoru) jednu sadu fyzikálních indexů odpovídající obsazenosti jednotlivých orbitalů, má MPO Hamiltonián (matice v Hilbertově prostoru) dvě sady fyzikálních indexů (viz obrázek 3a). Pomocné (virtuální) indexy v případě MPO Hamiltoniánu reprezentují sumace přes interakční členy spojující orbitály na levé a pravé straně od místa kontraktce<sup>34</sup>, viz obr. 3b.

Zmíněná variační minimalizace energie, při které se optimalizují prvky MPS matic pouze jednoho orbitalu, ve skutečnosti odpovídá vlastnímu problému matice Hamiltoniánu, který se v tradiční formulaci založené na renormalizační grupě nazývá Hamiltonián superbloku<sup>15</sup>. Tato matice vznikne částečnou kontraktí tenzorové sítě střední hodnoty Hamiltoniánu tak, jak je znázorněno na obr. 3d. Z pohledu původní formulace renormalizační grupy odpovídá Hamiltonián superbloku maticové reprezentaci Hamiltoniánu v renormalizované mnoha-elektronové bázi levého a pravého bloku a daného orbitalu, viz rovnice (17). Z důvodu velikosti této matice ( $4M^2 \times 4M^2$ ) a faktu, že při typické aplikaci v kvantově chemii se zajímáme jen o ně-



Obr. 3. (a) Obecný tvar MPO Hamiltoniánu. (b) Pomocný (virtuální) index MPO Hamiltoniánu mající význam sumy interakčních členů levého a pravého bloku. (c) Střední hodnota Hamiltoniánu. (d) Hamiltonián superbloku, jehož diagonalizací se optimalizují prvky MPS matic příslušného orbitalu

kolik málo nejnižších ležících stavů, se tato matice obvykle diagonalizuje iterativně, např. Davidsonovým algoritmem (obdobně jako v CI).

#### 4.2. Výběr aktivního prostoru a řazení orbitalů

Výběr správného aktivního prostoru je obecně netriviální záležitost, která v tradičním CASSCF přístupu vyžaduje značnou chemickou intuici. Jak ale bylo nedávno ukázáno<sup>35–37</sup>, lze tuto činnost s pomocí nástrojů kvantové informatiky do velké míry zautomatizovat. Za tím účelem lze definovat tzv. entropie propletení (entanglementu)<sup>18</sup>, které vyjadřují sílu korelace mezi částmi studovaného systému. Např. jednoorbitalová entropie  $S_1^{(i)}$  vyjadřuje míru korelace daného (*i*-tého) orbitalu se všemi zbylými. Vyjadřuje tedy jistým způsobem důležitost daného orbitalu v aktivním prostoru podobně jako obsazovací číslo orbitalu. Dvouorbitalová entropie  $S_2^{(ij)}$  pak kvantifikuje míru korelace daného orbitalového páru (*ij*) se zbylými orbitaly. Důležitou veličinou je také tzv. vzájemná informace  $I_{ij}$  definovaná vztahem (23):

$$I_{ij} = S_1^{(i)} + S_1^{(j)} - S_2^{(ij)} \quad (23)$$

kteří vyjadřuje vzájemnou korelaci mezi dvěma orbitaly. Těchto veličin, které se dají v rámci přibližných DMRG výpočtů velmi snadno spočítat, se využívá v protokolu automatického výběru aktivního prostoru<sup>35</sup>.

Jak bylo řečeno v kapitole 3, DMRG vlnová funkce dokáže optimálně popsat jednodimenzionální systémy s krátkodosahovou interakcí, ve kterých jsou korelace mezi jednotlivými orbitaly velmi lokální. V případě obecných molekul s Coulombickou interakcí je situace o poznání složitější. Abychom docílili co nejlepší přesnosti, je potřeba studované molekuly co nejvíce přiblížit zmíněným jednodimenzionálním systémům, tzn. co nejvíce lokalizovat korelace mezi jednotlivými orbitaly. Pokud pracujeme s fixní bází molekulových orbitalů (ať už delokalizovaných, či lokálních), nástroj, kterým toho můžeme dosáhnout, jsou permutace pořadí orbitalů v jednodimenzionálním (MPS a MPO) uspořádání. Další možností je optimalizace báze orbitalů v průběhu DMRG algoritmu<sup>38</sup>.

Dnes už standardním postupem optimalizace pořadí orbitalů tak, aby meziorbitalové korelace byly co nejvíce lokální, je výpočet vzájemné informace  $I_{ij}$  (cit.<sup>39,40</sup>) a následná minimalizace funkce:

$$\text{cost}_2 = \sum_{ij} I_{ij} d_{ij}^2 \quad (24)$$

kde  $d_{ij}$  označuje vzdálenost orbitalů *i* a *j* v jednodimenzionálním uspořádání, např.  $d_{ij} = 1$  pro sousední orbitaly. Vzájemnou informaci lze snadno spočítat z DMRG vlnové funkce<sup>41</sup>. Určení optimálního pořadí orbitalů je ve skutečnosti těžký, NP-úplný problém. Obecně však platí, že sku-



tečně optimální pořadí není nezbytně nutné, stačí pořadí, které je blízké optimálnímu v tom smyslu, že vzájemná informace v grafu je dostatečně lokalizována tak, aby vzdálenější části byly co možná nejméně korelované. V praktickém protokolu optimalizace pořadí orbitalů se nejdříve z relativně levných výpočtů s malým  $M$  určí přibližná vzájemná informace,  $I_{ij}$ , a s pomocí metod teorie grafů minimalizuje funkce z rovnice (24)<sup>40</sup>. Základním pravidlem je, že při použití lokalizovaných orbitalů by měla fyzikální vzdálenost  $d_{ij}$  odrážet skutečnou vzdálenost orbitalů. Při použití delokalizovaných HF orbitalů je výhodné, aby vazebné a anti-vazebné orbitály byly umístěny vedle sebe.

Pokud je metoda DMRG použita v aktivním prostoru, tedy ne v úplném orbitalovém prostoru, je možné optimalizovat tvar orbitalů obdobným způsobem, jako v případě metody CASSCF. Pak hovoříme o metodě DMRG-CASSCF, či DMRG-SCF (cit.<sup>42,43</sup>). Její výhodou je možnost pracovat s výrazně většími aktivními prostory (až cca 40 orbitalů) než v případě metody CASSCF.

## 5. Vlastnosti metody renormalizační grupy matice hustoty

Ještě než ilustrujeme metodu DMRG na několika konkrétních aplikacích, rádi bychom explicitně zdůraznili její tři formální vlastnosti, které jsou považovány v kvantové chemii za velmi důležité.

### 5.1. Variační princip

Protože pracujeme s explicitním tvarem DMRG vlnové funkce (viz kap. 3) a DMRG energie se počítá jako střední hodnota Hamiltoniánu, představuje DMRG energie tedy variační horní mez k přesné energii. Při zvětšování dimenze MPS matic  $M$  (zvyšování počtu variačních parametrů) konverguje DMRG energie shora k přesné energii. Chceme-li být striktní, ve skutečnosti je přesně variační pouze jednoorbitalová verze metody DMRG, kterou jsme se výhradně zabývali. Dvouorbitalová verze může vykazovat malé odchylky od variačního principu.

### 5.2. Multireferenčnost

Při pohledu na tvar DMRG vlnové funkce (12) vidíme, že v zásadě nerozlišujeme mezi obsazenými a virtuálními orbitály. Se všemi se pracuje stejným způsobem a již rozvoj (5) napovídá, že HF referenční determinant nemá žádný speciální význam. Z tohoto důvodu můžeme očekávat (a také pozorovat), že metoda DMRG bude velmi vhodná pro popis silné (statické) korelace v multireferenčních problémech. Naproti tomu popis dynamické korelace, pro který je informace o tom, které orbitály jsou obsazené a které virtuální, velmi užitečná, zřejmě nebude optimální. V praxi se informace o HF referenci používá pro urychlení konvergence při počátečním odhadu MPS matic. Nicméně v principu je možné zkonvergovat DMRG

vlnovou funkci i s náhodným počátečním odhadem MPS matic.

### 5.3. Size konzistence

Rozvoj DMRG vlnové funkce (12) je při použití lokalizované báze a při vhodně provedené volbě aktivního prostoru také tzv. velikostně konzistentní (angl. size consistent). To znamená, že jestliže separujeme interagující systém  $AB$  na dva neinteragující podsystemy  $A$  a  $B$ , odpovídá celková vlnová funkce  $|\Psi_{AB}\rangle$  a součinu vlnových funkcí podsystemů  $|\Psi_A\rangle$  a  $|\Psi_B\rangle$  (má také MPS tvar) a celková energie je součtem jejich energií. Podmínka lokalizované báze je nutná proto, aby vlnové funkce neinteragujících podsystemů šlo vyjádřit pomocí disjunktních množin orbitalů

## 6. Příklady použití metody DMRG v kvantové chemii

Od průkopnické práce Whita a Martina<sup>19</sup> s první aplikací metody DMRG v *ab initio* kvantové chemii uběhlo již téměř dvacet let a během této doby byla kvantově chemická verze metody DMRG použita na celou řadu nejrůznějších molekulárních systémů. V následující kapitole z důvodu rozsahu zmíníme jen některé charakteristické aplikace, velmi detailní výčet aplikací lze nalézt např. v nedávném přehledném článku<sup>22</sup>.

Pro první aplikace v kvantové chemii byly použity přirozeně malé molekuly<sup>21,38–41</sup>. Jednalo se o téměř přesná řešení Schrödingerovy rovnice (v bázích o mnoho větších než umožňuje konvenční FCI). Za zmínku stojí např. studie molekuly vody v triple-zeta dvakrát polarizační bázi<sup>44</sup>, ve které by přesný FCI rozvoj vyžadoval enormních  $5,6 \cdot 10^{11}$  determinantů. Systematické DMRG výpočty se zvyšujícím se  $M$  (řádově až k několika tisícům) ukázaly, že je snadné výsledky extrapolovat na  $M = \infty$  a dosáhnout tak FCI energie.

Další studií, která z našeho pohledu stojí za zmínku, je práce týkající se zakázaného křížení molekuly  $\text{LiF}^{45}$ , neboť nevyužívá fixního  $M$ , ale metodu, která jej dokáže měnit tak, aby bylo dosaženo předem stanovené přesnosti, tzv. dynamický výběr bázových stavů (angl. dynamical block state selection)<sup>21</sup>.

Velmi důležitou prací je také výpočetní studie disociační křivky molekuly dusíku<sup>47</sup>. Disociace této molekuly je notoricky známý výpočetně složitý multireferenční problém (jedná se o přetržení trojné vazby). Ve zmíněné práci bylo ukázáno, že metoda DMRG je schopná popsat tento proces velmi vyváženě, s chybou, která prakticky nezávisí na mezijaderné vzdálenosti. Naproti tomu jednoreferenční CC metoda zahrnující excitace až šesti elektronů (UCCSDTQPH), přestože je schopná tuto molekulu popsat extrémně přesně pro rovnovážnou geometrii, vykazuje velmi rychlý nárůst chyby pro více disociovanou vazbu.

Typickou skupinou silně korelovaných molekul, pro které se metoda DMRG ukázala jako velmi vhodná, jsou

molekuly komplexů přechodných kovů. Jejich elektronová struktura je komplikována energeticky blízko si ležícími  $d$  (případně  $i, f$ ) orbitaly.

V posledních letech vzniklo mnoho prací studující komplexu s jedním, dvěma, nebo dokonce i více atomy přechodných kovů<sup>48–53</sup>. Společným poznatkem prvních studií na  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  modelech aktivního centra tyrosinasy<sup>48,49</sup> je, že v případě elektronické struktury komplexů přechodných kovů lze získat zkonvergované energetické rozdíly s daleko menším  $M$ , než jaké by vyžadovala zkonvergovaná absolutní energie.

Za zmínku také zcela jistě stojí nedávné studie výpočetně náročných a z chemického hlediska velmi důležitých komplexů přechodných kovů, konkrétně  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  aktivní centrum fotosystému II (cit.<sup>51</sup>) s aktivním prostorem přesahujícím 50 orbitalů, a také v bio-anorganické chemii doslova všudypřítomných [Fe-S] klastrů (konkrétně [2Fe-2S] a [4Fe-4S])<sup>52</sup>. O důležitosti této práce svědčí fakt, že [Fe-S] klastry tvoří důležité kofaktory nejrůznějších metaloenzymů a jsou zodpovědné za celou řadu chemických procesů, které se odehrávají v živých organismech (např. fotosyntéza, či dýchání)<sup>54,55</sup>.

Poslední práci, kterou bychom rádi zmínili v souvislosti s malými molekulami je relativistická studie hydridu thalia (TIH)<sup>56</sup>. Důležitá je především z toho důvodu, že se jedná o čtyřsložkové výpočty (tedy plně relativistické). Jak bylo zmíněno v úvodní kapitole, také relativistické kvantově chemické problémy totiž mohou být vyjádřeny pomocí Hamiltoniánu (2). Ve skutečnosti se nemusíme omezit pouze na elektronovou strukturu, pomocí Hamiltoniánu (2) lze vyjádřit (a metodou DMRG počítat) také např. strukturu atomových jader<sup>57</sup>. Další velkou skupinou systémů, na kterou byla kvantově chemická verze metody DMRG velmi úspěšně aplikována jsou velké molekuly s jednodimenzionální topologií. Pro tyto systémy je metoda DMRG z důvodů diskutovaných v kap. 3 ideální a v těchto případech jsou aktivní prostory obsahující řádově 100 orbitalů dosažitelné. Mezi příklady takových prací patří například studie radikálového charakteru acenů<sup>58</sup>, magnetismu u oligofenylkarbenů<sup>59</sup>, či polarizabilit oligopolydiacetylenů<sup>60</sup>.

### 6.1. Metody pro výpočet chybějící dynamické korelace

Na kvantově chemickou verzi metody DMRG se dnes nejčastěji pohlíží jako na účinnou výpočetní metodu velmi dobře popisující především silnou korelaci a to v rámci nějakého relativně velkého aktivního prostoru. Obvykle není ani možné, ani z důvodů zmíněných v kapitole 5 příliš výhodné, popisovat také dynamickou korelaci zahrnutím všech orbitalů do aktivního prostoru. Proto byly v předšlých letech vyvinuty techniky kombinující kvantově chemickou verzi metody DMRG s jinými metodami vhodnými pro popis chybějící dynamické korelace.

Mezi ně patří například přístupy založené na poruchové teorii, konkrétně obdoba metody CASPT2 označovaná jako DMRG-CASPT2 (cit.<sup>61</sup>), či multireferenční porucho-

vá teorie založená na MPS formulaci<sup>62</sup>. Neporuchové přístupy zahrnují kombinaci metody DMRG s interně kontrahovanou MR CI (cit.<sup>63</sup>), či tzv. kanonickou transformací vyvinutou Yanaiem a Chanem (angl. canonical transformation, CT)<sup>64–66</sup>, která ve skutečnosti odpovídá aproximativní interně kontrahované unitární multireferenční CC metodě.

V naší skupině jsme nedávno vyvinuli alternativní přístup kombinující metody DMRG a CC, konkrétně externě korigovanou metodu vázaných klastrů (angl. tailored coupled clusters)<sup>67</sup> pomocí MPS vlnové funkce<sup>68,69</sup>.

## 7. Závěr

Kvantově chemická verze metody DMRG se v předšlých téměř dvaceti letech prokázala jako robustní a velmi úspěšná metoda vhodná pro popis elektronové struktury molekul obsahujících velký počet silně korelovaných elektronů.

Z principiálních důvodů vyplývajících z obecného tvaru DMRG vlnové funkce je tato metoda vhodná především pro výpočty silně korelovaných molekul s lineární topologií, kde umožňuje výpočty s řádově 100 orbitaly v aktivním prostoru. Nicméně také v případě obecných silně korelovaných molekul umožňuje výpočty s výrazně většími aktivními prostory (až cca 50), než dovoluje např. metoda CASSCF. V tomto ohledu je velmi vhodná pro výpočty elektronové struktury komplexů přechodných kovů, především těch obsahujících více atomů přechodných kovů. Nedávné první aplikace na takové systémy se ukázaly jako velmi slibné<sup>51,52</sup>.

Z chemického hlediska je velice důležité alespoň částečně zahrnout dynamickou korelaci, která v samotném DMRG popisu chybí. To je také v současnosti předmětem aktivního výzkumu. Především kombinace DMRG s vhodnými lineárně škálujícími metodami pro výpočet zbylé dynamické korelace jsou podle našeho názoru velmi nadějně. Takové výpočetní metody v budoucnu zcela jistě umožní výpočty výrazně větších multireferenčních systémů (např. v bio-anorganické chemii).

*Rádi bychom poděkovali finanční podpoře z Grantové agentury České republiky (granty č. 18-18940Y, 16-12052S, 18-24563S) a Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy (grant č. LTAUSA17033).*

*Dále bychom rádi poděkovali Lukášovi Sobkovi za cenné připomínky k rukopisu tohoto článku.*

## LITERATURA

0. Dirac P.: Proceedings of the Royal Society of London 123 (1929).
1. Čársky P., Urban M.: *Ab initio výpočty v chemii*, SNTL, Praha 1985.
2. Kempe J., Kitaev A., Regev O. SIAM J. Comput. 35, 1070 (2006).

3. Lucas A.: *Frontiers in Physics* 2, 5 (2014).
4. Koch W., Holthausen M. C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley 2001.
5. White S. R.: *Phys. Rev. Lett.* 69, 2863 (1992).
6. White S. R.: *Phys. Rev. B* 48, 10345 (1993).
7. v. R. Schleyer P., Allinger N. L., Clark T., Gasteiger J., Kollman P. A., Schaefer III H. F., Scheiner P. R.: *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester 1998.
8. Riplinger C., Neese F.: *J. Chem. Phys.* 138, 034106 (2013).
9. Roos B. O., Lindh R., Malmqvist P. Å., Veryazov V., Widmark P.-O.: *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, J. Wiley 2016.
10. Szalay P. G., Müller T., Gidofalvi G., Lischka H., Shepard R.: *Chem. Rev.* 112, 108 (2011).
11. Čársky P., Paldus J., Pittner J.: *Recent Progress in Coupled Cluster Methods*, Springer, Berlin 2010.
12. Lyakh D. I., Musiał M., Lotrich V. F., Bartlett R.: *J. Chem. Rev.* 112, 182 (2011).
13. Booth G. H., Thom A. J., Alavi A.: *J. Chem. Phys.* 131, 054106 (2009).
14. Chan G. K.-L., Sharma S.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 62, 465 (2011).
15. Schollwöck U.: *Rev. Mod. Phys.* 77, 259 (2005).
16. Schollwöck U.: *Ann. Phys.* 326, 96 (2011).
17. Szalay S., Pfeiffer M., Murg V., Barcza G., Verstraete F., Schneider R., Legeza O.: *Int. J. Quant. Chem.* 115, 1342 (2015).
18. Eisert J.: *In Emergent phenomena in correlated matter : Autumn School organized by the Forschungszentrum Juelich and the German Research School for Simulation Sciences at Forschungszentrum*, Juelich, 2013.
19. White S. R., Martin R. L.: *J. Chem. Phys.* 110, 7127 (1999).
20. Chan G. K.-L., Head-Gordon M.: *J. Chem. Phys.* 116, 4462 (2002).
21. Legeza O., Röder J., Hess B.: *Phys. Rev. B* 67 (2003).
22. Wouters S., Van Neck D.: *Eur. Phys. J. D* 68 (2014).
23. Yanai T., Kurashige Y., Mizukami W., Chalupský J., Lan T. N., Saitow M.: *Int. J. Quant. Chem.* 115, 283 (2015).
24. Marti K. H., Reiher M. Z.: *Phys. Chem.* 224, 583 (2010).
25. Vidal G.: *Phys. Rev. Lett.* 91, 147902 (2003).
26. Östlund S., Rommer S.: *Phys. Rev. Lett.* 75, 3537 (1995).
27. Chan G. K.-L.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 3454 (2008).
28. Eisert J., Cramer M., Plenio M. B.: *Rev. Mod. Phys.* 82, 277 (2010).
29. Verstraete F., Murg V., Cirac J. I.: *Adv. Phys.* 57, 143 (2008).
30. Nakatani N., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* 138, 134113 (2013).
31. Murg V., Verstraete F., Schneider R., Nagy P. R., Legeza O.: *J. Chem. Theory Comput.* 11, 1027 (2015).
32. Gunst K., Verstraete F., Wouters S., Örs Legeza, Neck D. V.: *J. Chem. Theor. Comput.* 14, 2026 (2018).
33. Jordan P., Wigner E. Z.: *Phys. A* 47, 631 (1928).
34. Chan G. K.-L., Keselman A., Nakatani N., Li Z., White S. R.: *J. Chem. Phys.* 145, 014102 (2016).
35. Stein C. J., Reiher M.: *J. Chem. Theor. Comput.* 12, 1760 (2016).
36. Legeza Ö., Sólyom: *J. Phys. Rev. B* 68, (2003).
37. Boguslawski K., Tecmer P., Legeza Ö., Reiher M.: *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3129 (2012).
38. Krumnow C., Veis L., Legeza O., Eisert J.: *Phys. Rev. Lett.* 117, 210402 (2016).
39. Rissler J., Noack R. M., White S.: *R. Chem. Phys.* 323, 519 (2006).
40. Barcza G., Legeza Ö., Marti K. H., Reiher M.: *Phys. Rev. A* 83, 012508 (2011).
41. Barcza G., Noack R. M., Sólyom J., Legeza Ö.: *Phys. Rev. B* 92, 125140 (2015).
42. Zgid D., Nooijen M.: *J. Chem. Phys.* 128, 144116 (2008).
43. Ghosh D., Hachmann J., Yanai T., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* 128, 144117 (2008).
44. Chan G. K.-L., Head-Gordon M.: *J. Chem. Phys.* 118, 8551 (2003).
45. Legeza Ö., Röder J., Hess B. A.: *Mol. Phys.* 101, 2019 (2003).
46. Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* 120, 3172 (2004).
47. Chan G. K.-L., Kállay M., Gauss J.: *J. Chem. Phys.* 121, 6110 (2004).
48. Kurashige Y., Yanai T.: *J. Chem. Phys.* 130, 234114 (2009).
49. Marti K. H., Ondík I. M., Moritz G., Reiher M.: *J. Chem. Phys.* 128, 014104 (2008).
50. Olivares-Amaya R., Hu W., Nakatani N., Sharma S.: *J. Chem. Phys.* 142, 034102 (2015).
51. Kurashige Y., Chan G. K.-L., Yanai T.: *Nat. Chem.* 5, 660 (2013).
52. Sharma S., Sivalingam K., Neese F., Chan G. K.-L.: *Nat. Chem.* 6, 927 (2014).
53. Chalupský J., Rokob T. A., Kurashige Y., Yanai T., Solomon E. I., Rulíšek L., Srnc M.: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 15977 (2014).
54. Beinert H., Holm R. H., Münck E.: *Science* 277, 653 (1997).
55. Fontecave M.: *Nat. Chem. Biol.* 2, 171 (2006).
56. Knecht S., Legeza O., Reiher M.: *J. Chem. Phys.* 140, 041101 (2014).
57. Legeza O., Veis L., Poves A., Dukelsky J.: *Phys. Rev. C* 92, 051303 (2015).
58. Hachmann J., Dorando J. J., Avilés M., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* 127, 134309 (2007).
59. Yanai T., Kurashige Y., Ghosh D., Chan G. K.-L.: *Int. J. Quant. Chem.* 109, 2178 (2009).
60. Dorando J. J., Hachmann J., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* 130, 184111 (2009).
61. Kurashige Y., Yanai T.: *J. Chem. Phys.* 135, 094104 (2011).

62. Sharma S., Chan G.: *J. Chem. Phys.* *141*, 111101 (2014).
63. Saitow M., Kurashige Y., Yanai T.: *J. Chem. Phys.* *139*, 044118 (2013).
64. Yanai T., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* *124*, 194106 (2006).
65. Yanai T., Chan G. K.-L.: *J. Chem. Phys.* *127*, 104107 (2007).
66. Neuscamman E., Yanai T., Chan G. K.-L.: *Int. Rev. Phys. Chem.* *29*, 231 (2010).
67. Kinoshita T., Hino O., Bartlett R. J.: *J. Chem. Phys.* *123*, 074106 (2005).
68. Veis L., Antalik A., Brabec J., Neese F., Legeza O., Pittner J.: *J. Phys. Chem. Lett.* *7*, 4072 (2016).
69. Veis L., Antalik A., Legeza O., Alavi A., Pittner J.: *J. Chem. Theory Comput.* *14*, 2439 (2018).

**L. Veis<sup>a</sup>, J. Brandejs<sup>a,b</sup>, and J. Pittner<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague* <sup>b</sup>*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague*): **Strongly Correlated Systems and the Method of the Renormalization Group Matrix in Quantum Chemistry**

This paper is an introduction to a density matrix renormalization group method (DMRG) and its use in quantum chemistry. Firstly we define the term of strongly correlated systems and explain why the standard methods of quantum chemistry are not suitable for use with such systems. Then, motivated by the principle of locality, we introduce the wave function approximation in the form of matrix product state (MPS), its graphical representation and calculation of expectation values of operators. In the next section, we present the canonical form of MPS expansion and show its relationship to the algorithm of the DMRG method as a form of optimization of matrices in MPS in the sense of variational minimization of energy. Then, a brief overview is given to the properties of DMRG method, with its computational complexity and the resulting limitations, followed by a list of methods for inclusion of the remaining dynamical correlation. Finally, we provide example calculations on realistic, chemically interesting molecules.

Keywords: quantum chemistry, correlation, DMRG, multi-reference, MPS